Münster 1937 No 14 Phil DiSS

Chemie

Glyceride der Elaidinsäure und ihre Isolierung aus Ölen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster

vorgelegt von

Klaus Kappeller

aus Magdeburg

1937

Druck: Heinrich Pöppinghaus o. H.-G., Bochum-Langendreer.

Tage der mündlichen Prüfung: 22. und 24. Februar 1937.

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier.
Referent: Herr Prof. Dr. H. P. Kaufmann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter gewidmet!

Vorliegende Arbeit entstand im Laboratorium der Landwirtschaftlichen Versuchsstation der Landesbauernschaft Westfalen zu Münster i. Westf.

Ich gedenke mit aufrichtiger Dankbarkeit meines hochverehrten Lehrers, des verstorbenen Herrn Professor Dr. A. Bömer, der meiner Arbeit stets ein wohlwollendes Interesse entgegenbrachte.

Gleichzeitig drängt es mich, Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann für seine große Hilfsbereitschaft, sowie die freundliche Übernahme des Referates, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die von dem französischen Apotheker Boudet entdeckte Elaidinsäure hat in neuerer Zeit durch ihre Auffindung in gehärteten Fetten besonderes Interesse erlangt. So fand H. Bauer[1]) unter den festen ungesättigten Fettsäuren gehärteter Fette auch eine feste 9,10-Ölsäure. Ch. W. Moore[2]) erhielt bei der Hydrierung der 9,10-Ölsäure die stereoisomere Elaidinsäure.

Die vorliegende Arbeit soll dazu dienen, die Kenntnisse über die nur wenig untersuchten Glyceride der Elaidinsäure etwas zu erweitern. Weiterhin wurde die Elaidinreaktion benützt, um aus Oliven-, Erdnuß- und Sojaöl elaidinsäurehaltige Glyceride zu isolieren.

Boudet[3]) entdeckte im Jahre 1832, daß Olivenöl beim Behandeln mit Quecksilber und Salpetersäure ein festes Reaktionsprodukt liefert. Diese Erscheinung beruht auf der durch Stickoxyde hervorgerufenen Umwandlung von Ölsäure (trans-Form) in die stereoisomere Elaidinsäure (cis-Form):

$$\begin{array}{lcl} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH & & CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH \\ \| & \rightleftarrows & \| \\ HC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH & & HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot CH \\ \text{9,10-Ölsäure} & & \text{9,10-Elaidinsäure} \end{array}$$

Es ist jedoch zu beachten, daß diese Umwandlung in Elaidinsäure keine vollständige ist, da sie umkehrbar ist[4]).

H. Griffiths und H. P. Hilditch[5]) stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß bei der Umlagerung der Ölsäure ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, der einem Gehalt von 66%

1) H. Bauer: Die gehärteten Fette in der Lebensmittelchemie.
2) J. Soc. chem. Ind. **38**, 320 (1919); C 1919, III, 987.
3) Annalen der Pharmazie, 4,1—33 (1832).
4) Albitzky, Journal f. prakt. Chemie **67**, 289 (1903).
5) J. Soc. chem. Ind. **53**, 75—81 (1934); C 1934, II, 2311.

Elaidinsäure entspricht. In dieser sehr interessanten Arbeit schildern die Verfasser weiterhin, daß sie die Elaidinreaktion mit Erfolg bei der Analyse von Fettsäuregemischen, welche als ungesättigte Komponenten Öl-, Linol- und Linolensäure enthalten, anwenden konnten. Im Vergleich mit der Kaufmann'schen Rhodanzahl-Methode erhielten sie gut übereinstimmende Werte.

Die Entdeckung dieser interessanten Umwandlung rief eine Fülle neuer Umwandlungsagenzien hervor. Abgesehen von den Änderungen in der Herstellung der Stickoxyde wurden einige völlig neue Umwandlungsagenzien entdeckt. So fand Archbutt[6]), daß Schwefeldioxyd in Salpetersäure (Spez. Gew.: 1,42) eingeleitet, sich gut zur Elaidinierung eignet. Ferner findet durch Erhitzen mit wässrigen Lösungen von schwefliger Säure auf 200°[7]) und durch Erhitzen mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Natriumbisulfit auf 175° eine Umlagerung statt[7]). Dann beobachtete G. Rankoff[8]), daß sich beim Erhitzen von Ölsäure mit einem Gehalt von 1% Schwefel Elaidinsäure bildet. G. Rankoff[9]) entdeckte weiterhin, daß auch unterphosphorige Säure als Umlagerungsagens für Elaidinsäure zu gelten hat.

Ein neues Umwandlungsagens für Elaidinsäure.

Nachstehende Versuche gehen von dem Gedanken aus, das dem Schwefel homologe Selen zur Umlagerung der Ölsäure zu benützen.

10 g Ölsäure wurden in einem weiten Reagensglas mit 0,1 g grauem, metallischem Selen versetzt und im Paraffinbad drei Stunden auf 180 bis 200° gehalten, wobei die Luft in dem Reaktionsgefäß durch strömende Kohlensäure verdrängt wurde. Während des Erhitzens stiegen vom Selen kleine Bläschen auf, und das Reaktionsgemisch verfärbte sich immer stärker, bis es gegen Ende

6) J. Soc. chem. Ind. 1886, 304.
7) M. Saizew, C. und A. Saizew: C 1893, I, 637.
8) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2712 (1929).
9) Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1231—1238 (1936); Fette und Seifen **43**, 114 (1936).

der Reaktion eine dunkelbraune Farbe angenommen hatte. Die Fettsäuren wurden dann in warmem Alkohol gelöst, vom Selen durch Filtrieren getrennt und der Kristallisation bei 0° überlassen.

Es wurden 2,1 g Elaidinsäure, entsprechend einer Ausbeute von 21%, erhalten. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol wurde eine Elaidinsäure mit dem Schmelzpunkt 44,2° erhalten. 0,2462 g Säure verbrauchten 0,2174 g Jod. Dies entspricht einer Jodzahl von 88,3.

Weiterhin wurden mit Erfolg Erdnuß- und Olivenöl nach der gleichen Methode elaidiniert. So lieferten zum Beispiel 25 g Olivenöl 6,6 g Elaidinsäureglyceride mit dem Schmp. 31.3°.

Es gelang auch, ein mehrere Jahre altes Olivenöl in ein festes Elaidinprodukt zu überführen, entgegen der Behauptung Gintl's[10]), daß 14 Tage altes, dem Sonnenlichte ausgesetztes Olivenöl mit Stickoxyden keine Elaidinprobe gibt.

Es wurde weiterhin versucht, ob auch einige andere Metalle unter den gleichen Bedingungen eine Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure hervorrufen würden. Alle unternommenen Versuche mit Kupfer, Antimon, Zink, Zinn und auch Tellur fielen negativ aus. Interessant ist es, daß Tellur, ein naher Verwandter des Selens, die Umwandlung nicht hervorruft.

Im Folgenden versuchten wir, ob eine wässrige, schwach angesäuerte Lösung von Natriumtellurat und Natriumselenat beim Kochen mit Ölsäure eine Umwandlung herbeiführen würde. Ein gleicher Versuch wurde mit einer wässrigen, schwach angesäuerten Lösung von Natriumthiosulfat angesetzt.

In einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden diese Mischungen 12 Stunden in lebhaftem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Fettsäuren in Petroläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, und der Petroläther abdestilliert. Nach Zusatz einer 1,5%igen Bleiacetat-Lösung schieden sich sowohl bei dem Natriumselenat- als auch bei dem Natriumthiosulfatversuch geringe Mengen von Bleiseifen aus. Am anderen Morgen wurden die Bleisalze abfiltriert und zersetzt. Die daraus gewonnenen Fettsäuren wurden aus wenig Alkohol im Eisschrank umkristallisiert. Jedoch war die Menge der ausgefallenen Fettsäuren zu gering, als daß sie zu einer eingehenden Untersuchung hätten dienen können. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die Fettsäuren des Natriumselenat-Ver-

10) Chem. Ztg. 12, 1641 (1888).

suches in eigentümlichen, für Elaidinsäure nicht charakteristischen spitzen Nadeln auskristallisierten.

Die unternommenen Versuche ergaben also, daß beim Kochen von wässrigen und schwach angesäuerten Thiosulfat- und Natriumselenat-Lösungen mit Ölsäure feste Fettsäuren erhalten werden konnten.

Herstellung der Elaidinsäure.

Nach verschiedenen Vorversuchen stellte sich die nachstehend beschriebene Methode als sehr brauchbar heraus. Sie hat den Vorzug, einfach zu sein und liefert gute Ausbeuten. Zur Herstellung der Elaidinsäure diente eine von der Firma Kahlbaum bezogene Ölsäure. Diese Säure besaß folgende Kennzahlen:

Verseifungszahl: 198,4
Jodzahl: 88,2 [11])
Die Refraktion bei 40 ° betrug: 41,8.

In einer Gasentwicklungsflasche ließ man Salpetersäure (Spez. Gewicht 1,40) auf Kupferdrehspäne einwirken. Die sich entwickelnden Stickoxyde passierten eine ungefüllte Waschflasche und wurden dann in einen 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben geleitet, der mit ca. 15 g Ölsäure beschickt war. Diese Menge in dem angegebenen Gefäß gestattete eine bequeme und schnelle Elaidinierung. Sobald das Gefäß mit dunkelroten Stickoxyden gefüllt war, wurde es verkorkt und kräftig durchgeschüttelt.

Nachdem die Stickoxyde absorbiert worden waren, wurde der Kolben durch Einstellen in Eiswasser abgekühlt. Dann wurde Luft eingeblasen, und von neuem Stickoxyde eingeleitet. Das Einblasen von Luft sollte dazu dienen, das beim Zerfall von Stickstoffsesquioxyd gebildete Stickstoffmonoxyd zu Stickstoffdioxyd zu oxydieren, da letzteres als das allein wirksame Umlagerungsagens betrachtet wird.

---

11) Alle in der Arbeit angegebenen Jodzahlen wurden nach dem Verfahren von Hanus (Jodmonobromid in Eisessig) bestimmt.

Nach etwa dreimaligem Einleiten und darauffolgendem Abkühlen beginnt die Ausscheidung von Elaidinsäure. Nun kühlt man länger ab und vermeidet jeden weiteren Überschuß von Stickoxyden, da diese sonst rückverwandelnd auf die gebildete Elaidinsäure wirken würden. Nach dieser Methode erhält man einen weißen bis gelblichen Kristallkuchen von Elaidinsäure.

Nach einem mehrstündigen Stehenlassen im Eisschrank wurde der erhaltene Kristallkuchen in 35 ccm warmen Alkohol [12]) gelöst und umkristallisiert. Die Ausbeute betrug nach diesem Verfahren 61% Elaidinsäure. Nach dreimaligem Umkristallisieren fiel die Elaidinsäure in weißen, silberglänzenden Blättchen aus.

Die Schmelzpunkte der so erhaltenen Elaidinsäure schwankten zwischen 43,8—44,7°. Die Jodzahlen lagen zwischen 86,2 und 87,6. Da sie (theoretischer Wert = 89,9) einen Gehalt an gesättigten Säuren vermuten ließen, wurde der Gehalt an gesättigten Säuren nach dem Verfahren von H. Bertram [13]) (Oxydation in alkalischer Lösung) bestimmt. Nach dieser Methode wurden 3,1% gesättigte Säuren gefunden.

Restölsäure.

Die nach dem Auskristallisieren der Elaidinsäure hinterbleibenden alkoholischen Mutterlaugen hinterließen nach dem Abdestillieren des Alkohols ein dunkelrotbraunes Öl. Nach einer weiteren Behandlung mit Stickoxyden ließ es sich nicht mehr in Elaidinsäure überführen [14]). Hierbei wurde das Öl schaumig, dann dickflüssig und nahm eine grün bis blaue Farbe an. Auch nach längerem Erhitzen der Restölsäure mit metallischem Selen ließ sich keine Elaidinsäure isolieren.

Die Jodzahlen dieses Restöles waren sehr schwankend. Sie bewegten sich zwischen 46 und 65. Vermutlich besteht dieses

---

12) Wenn nicht besonders vermerkt, handelt es sich immer um 96%igen Alkohol.

13) Dissertation Delft 1928; Z. Unters. Lebensmittel **55**, 179 (1928)

14) Vgl. auch H. Meyer: Liebigs Ann. Chem. **35**, 181 (1840)

Öl aus unverwandelter Ölsäure und ihren Oxydationsprodukten. J. Egoroff[15]) fand, daß durch Anwendung größerer Mengen Stickstofftetroxyd beim Elaidinierungsprozeß einige Derivate der Nitrostearinsäure entstehen. So soll der Rückstand auch Salpetrigsäureester einer Nitrooxystearinsäure und freie Nitrooxystearinsäure enthalten.

Es wurde dann versucht, aus diesem Restöl gesättigte Säuren nach Twitchell abzuscheiden. Aus 20 g Restölsäure ließen sich 1,7 g Bleisalze isolieren. Nach Zersetzung der Bleiseifen ergaben die Twitchellsäuren eine Jodzahl von 22,9. Demnach scheinen sich in dem Restöl noch geringe Mengen Elaidinsäure gelöst zu befinden.

Um festzustellen, ob sich in der Restölsäure Stickoxyde gelöst hatten, wurde folgender Versuch unternommen: Fein verteiltes Kupfer hat die Eigenschaft mit Stickstoffdioxyd unter Bildung von dunkelbraunen, lockeren Flocken ein Adsorbat zu bilden[16]). Nachdem der Restölsäure feines Kupferpulver zugesetzt worden war, und diese Mischung längere Zeit gestanden hatte, zeigte es sich, daß keine Reaktion eingetreten war. Mithin ergibt sich die Tatsache, daß in dem Restöl keine freien Stickoxyde vorhanden sind.

Reinigung der hergestellten Elaidinsäure.

Um die Elaidinsäure noch von den letzten Resten Ölsäure zu trennen, wurde die bereits dreimal umkristallisierte Säure dem bekannten Bleisalzverfahren von Twitchell[17]) unterworfen.

Von den gesättigten Säuren wurde die Elaidinsäure nach dem Merkuriacetatverfahren von H. Bertram[18]) befreit. 50 g geschmolzene Säure wurden zu einer Lösung von 88 g Merkuriacetat in 50 ccm Methylalkohol und 23 ccm Eisessig gegeben, und dann einige Minuten erwärmt. Diese Trennung

15) C 1904, II, 260.

16) Siehe K. A. Hofmann: Lehrbuch der Anorgan. Chemie. 6. Aufl. S. 128.

17) Seifensieder-Ztg. 48, 1005, 1026 (1929).

18) Dissertation Delft. 1928.

beruht auf der in dieser Lösung unlöslichen Quecksilbersalze der gesättigten Säuren, während die Komplexsalze der ungesättigten Säuren darin löslich sind. Nach 48 stündigem Stehenlassen wurde von dem ausgefallenen Niederschlag abgesaugt. Hierbei behinderte die zähe und klebrige Beschaffenheit der Quecksilbersalze eine schnelle und quantitative Trennung. Dieser Übelstand wurde später durch Zentrifugierung des Gemisches beseitigt. Infolge ihrer Schwere ließen sich die ausgefallenen Quecksilbersalze der gesättigten Säuren bequem und in besserer Ausbeute von der Lösung trennen. Das so erhaltene Filtrat wurde mit 30 ccm Salzsäure (Spez. Gew.: 1,19) versetzt und durch gelindes Erwärmen zersetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen, wurden die ausgeschiedenen Produkte mit Petroläther aufgenommen, und dieser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen; dann wurde der Petroläther abdestilliert.

Das Gemisch von Säure und Methylester wurde nun mit alkoholischer Kalilauge verseift und zur Trockne eingedampft. Die erhaltenen Seifen wurden dann in heißem Wasser gelöst. Beim Lösen dieser Seifen fiel die ziemlich schwere Löslichkeit des Kaliumelaidinates auf. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure, Ausschütteln mit Petroläther und Abdestillieren desselben wurden wie üblich die Säuren gewonnen.

Um die Reinheit dieser so gereinigten Elaidinsäure zu bestimmen, wurde ein Ozonabbau durchgeführt, und durch eine Analyse wurden ihre Kennzahlen ermittelt.

Ozonisation der Elaidinsäure.

Die Konstitutionsbestimmung der Elaidinsäure wurde nach den Angaben von C. Harries und C. Thieme[19]) durchgeführt. 5 g der reinen Säure wurden in 100 ccm Chloroform gelöst. In diese, durch eine Kältemischung gekühlte, Lösung leiteten wir 5 Stunden Ozon ein.

19) Liebigs Ann. Chem. **343**, 356 (1905).

$$2\ CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_7 . COOH + 2\ O_3$$
$$= 2\ CH_3 . (CH_2)_7 . \underset{\diagdown\ \diagup}{\overset{O_3}{CH\ .\ CH}} . (CH_2)_7 . COOH$$

Spaltung des Ozonides.

$$2\ CH_3 . (CH_2)_7 . \underset{\diagdown\ \diagup}{\overset{O_3}{CH\ .\ CH}} . (CH_2)_7 . COOH$$

gespalten:

Nonylaldehyd: $CH_3 . (CH_2)_7 . CHO$ Halbaldehyd der Azelainsäure: $OHC . (CH_2)_7 . COOH$

Pelargonsäure: $CH_3 . (CH_2)_7 . COOH$ Azelainsäure: $HOOC . (CH_2)_7 . COOH$

Die nach Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende farblose, gelatinöse Masse wurde mit Wasser ein bis zwei Stunden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt und dadurch gespalten. Das auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abtrennen schüttelte man diese ätherische Lösung (I) mit einer wäßrigen Natriumbikarbonat-Lösung (II); hierdurch werden der Halbaldehyd der Azelainsäure und diese Säure dem Äther entzogen, da sie als Natriumsalze in die wäßrige Lösung gehen.

Nachweis der Spaltungsprodukte.

1. Azelainsäure und ihr Halbaldehyd: Die Natriumbikarbonatlösung (II) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein weißer Stoff zurück, der bei 75° schmolz. (In der Literatur wird ein Schmp. von 80° angegeben.) Dieses Gemisch von Aldehyd und Säure wurde nun in einer Natriumkarbonat-Lösung aufgenommen und in der Wärme solange mit einer gesättigten Kaliumpermanganat-

Lösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach dem Eindampfen des Filtrates säuerten wir an, und nahmen die sich ausscheidende Säure in Äther auf. Die erhaltene Azelainsäure wurde mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert; sie schmolz bei 104°. Der in der Literatur für Azelainsäure angegebene Schmelzpunkt liegt bei 106,5°.

2. Nonylaldehyd und Pelargonsäure: Nach dem Abdestillieren des Äthers (I) blieb ein angenehm nach Rosen duftendes Öl zurück. Da die erhaltene Menge für eine fraktionierte Destillation zu klein war, wurde, unabhängig von der Vorschrift, folgender Weg beschritten: Das Gemisch des Aldehyds und der Säure wurde mit Silberoxyd in wäßriger Lösung nach 24stündigem Stehenlassen und öfterem Umschütteln oxydiert. Dann wurde die Pelargonsäure aus dieser Lösung abgetrennt und als ihr Zinksalz abgeschieden. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein Schmelzpunkt von 133,2° gefunden. Der in der Literatur für Zinkpelargonat angegebene Schmelzpunkt liegt bei 131—132°.

Wie die Ergebnisse der Ozonisation zeigen, handelt es sich bei der untersuchten Säure um Elaidinsäure. Die geringfügigen Unstimmigkeiten der Schmelzpunkte sind wohl nach P. Karrer[20]) darauf zurückzuführen, daß sich beim Ozonabbau neben Azelainsäure, Pelargonsäure und ihren Aldehyden in geringer Menge auch höhere und niedere Homologe bilden. Diese entstehen durch eine Verschiebung der Ozongruppen im ozonisierten Molekül:

$$-CH_2 . CH . CH . CH_2 - \qquad -CH_2 . CH_2 . CH . CH -$$
$$\qquad\quad \diagdown\ \diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup$$
$$\qquad\quad O_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O_3$$

Analyse:

1.) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden:		berechnet:
1,6306 g	0,3233 g	198,3	198,5	198,8
1,5786 g	0,3137 g	198,7		

20) P. Karrer: Lehrbuch der Organ. Chemie. 2. Aufl. 1930.

2.) Bestimmung der Jodzahl:

Einwaage	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:		berechnet:
0,2255 g	0,2017 g	89,43	89,4	89,9
0 2136 g	0,1909 g	89,38		

3.) Berechnung des Molekulargewichtes: Das Molekulargewicht wurde aus der Verseifungszahl berechnet. Bei Zugrundelegung einer mittleren Verseifungszahl von 198,5 ergibt sich ein Molekulargewicht von 282,7. Das theoretische Molekulargewicht der Elaidinsäure beträgt 282,3.

4.) Der Schmelzpunkt der von mir dargestellten Elaidinsäure lag bei 44,4°. Nach den Angaben der Literatur bewegen sich die Schmelzpunkte für Elaidinsäure zwischen 43,5—46,5°.

Wie die gefundenen Werte der Analyse und des Ozonabbaues zeigen, handelt es sich um eine sehr reine Elaidinsäure, die für den nun folgenden synthetischen Aufbau der Glyceride verwandt werden konnte.

Synthetische Darstellung einiger Glyceride der Elaidinsäure.

Von den Glyceriden der Elaidinsäure sind nur wenige bekannt. Zudem wurden sie durch Isolierung aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen. Aus diesem Grunde kann man an die Schmelzpunkte der isolierten Glyceride nicht die gleichen Anforderungen der Genauigkeit stellen wie an die der synthetisch aufgebauten. Von den Elaidinsäureglyceriden ist nur das Trielaidin, Elaido-distearin und das Palmito-dielaidin bekannt. Ich versuchte nun, 6 Glyceride auf synthetischem Wege herzustellen und zwar:

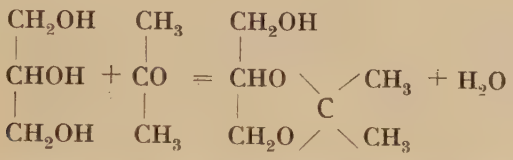
1. Palmito-dielaidin.
2. Stearo-dielaidin.
3. Mono-Elaidin.
4. Elaido-dipalmitin.
5. Elaido-distearin.
6. Trielaidin.

Die Glyceride wurden nach dem Verfahren von E. Fischer, M. Bergmann und H. Bärwind[21]) hergestellt. Dieses Verfahren liefert bessere Ergebnisse als die von Guth angegebene Methode, bei der nach Untersuchungen von E. Fischer eine Wanderung der Acyle stattfindet. Das erstgenannte Verfahren beruht auf der Acylierung des Acetonglycerins, der Abspaltung des Acetons und der darauf folgenden Veresterung der freien Hydroxylgruppen mittels der Säurechloride.

1. Darstellung von α-Palmito-α'β-dielaidin.

$$C_3H_5 \cdot (C_{16}H_{31}O_2) \cdot (C_{18}H_{33}O_2)_2$$

a) Acetonglycerin: Die Darstellung des Acetonglycerins erfolgte nach der Vorschrift von E. Fischer und E. Pfähler[22]).



In 400 ccm frischdestilliertes Aceton wurde soviel trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis der Gehalt 1,5% betrug. Dies entsprach einer Gewichtszunahme von 5 g. Darauf wurden 67,5 g Glycerin, das im Vakuum vom Wasser befreit worden war, und 40 g wasserfreies Natriumsulfat hinzugesetzt. Dieses Gemisch blieb 2 Tage stehen und wurde des öfteren umgeschüttelt. Die Hauptmenge der gebildeten Salzsäure wurde durch öfteres Schütteln der filtrierten Lösung mit Bleikarbonat entfernt, abgesaugt, und das Filtrat nach Zusatz von Silberoxyd im Vakuum destilliert.

Hierbei wurde das Paraffinbad zunächst einige Zeit auf 30° gehalten, um das Aceton zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Acetons ging das Acetonglycerin unter 15—13,5 mm Druck bei 88,7—91° als klare und farblose Flüssigkeit von zähflüssiger Beschaffenheit über. Vor- und Nachlauf wurden verworfen. Die Ausbeute betrug 65,7 g, das sind 68% der theoretischen Ausbeute.

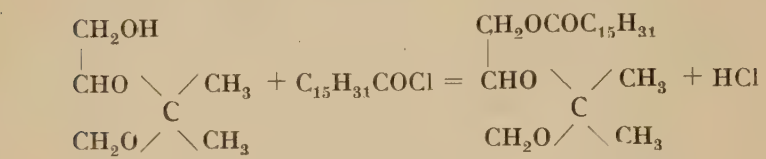
Es wurde beobachtet, daß sich das wasserklare Acetonglycerin bei längerer Aufbewahrung braun färbt; es scheinen sich bei dieser Verfärbung wohl Verharzungsprodukte zu bilden.

---

21) Ber. dtsch. Chem. Ges. **53**, 1589 (1920).

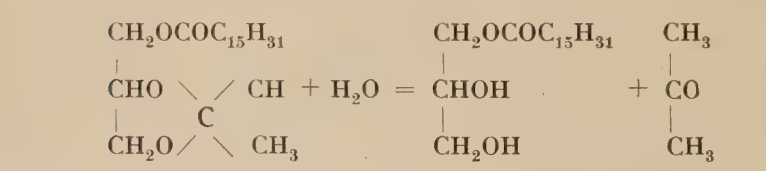
22) Ber. dtsch. Chem. Ges. **53**, 1607 (1920).

b) Mono-palmito-acetonglycerin:



Zu 2,4 g Acetonglycerin wurden 2,5 g Chinolin (1,1 Mol) und 5 g Palmitylchlorid[23]) gegeben. Dieses Gemisch blieb 24 Stunden stehen. Danach wurde mit 200 ccm Äther aufgenommen und 75 ccm ca 0,5 N.-Schwefelsäure zugesetzt. Im Scheidetrichter wurde die wäßrige Schicht abgelassen, die ätherische Lösung noch zweimal mit je 40 ccm Schwefelsäure versetzt und etwa 1 Stunde lang öfters kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Ablassen wurde die ätherische Lösung mit 50 ccm 10%iger Kaliumkarbonat-Lösung und hierauf dreimal mit Wasser gewaschen. Das Filtrat der während der Nacht über wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurde der Destillation unterworfen. Der feste Rückstand war leicht hellbraun gefärbt. Ausbeute: 4,1 g.

c) α-Monopalmitin:



4,1 g des Mono-palmito-acetonglycerins wurden in 75 ccm Äther gelöst und mit der gleichen Menge Salzsäure (spez. Gew.: 1,19) versetzt. Nach einstündigem Stehen und öfterem Umschütteln verarbeitete man das Reaktionsgemisch weiter. Die ätherische Lösung wusch ich bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser. Den Äther trocknete man über Natriumsulfat und Tierkohle 24 Stunden lang, dann wurde abfiltriert, und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einer hellbräunlichen, kristallinen Substanz, die nach zweimaligem

23) Das Palmitylchlorid war von der Firma Kahlbaum bezogen worden.

Umkristallisieren aus Äther den Schmelzpunkt 67,7° zeigte. 3,2 g betrug die Ausbeute.

d) Elaidylchlorid:

$$C_{17}H_{33}COOH + PCl_5 = C_{17}H_{33}COCl + POCl_3 + HCl$$

Die Darstellung erfolgte nach den Vorschriften von F. Krafft und E. Tritschler[24]).

Zu 20 g Elaidinsäure wurden unter Kühlung (in molekularer Menge) 14,6 g Phosphorpentachlorid in mehreren Portionen zugegeben. Nach der Reaktion erwärmte man das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf 45°. Im Vakuum wurde dann das sich gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert, wobei während einer Stunde die Paraffinbad-Temperatur auf 20—30° gehalten wurde. Danach ließ man die Temperatur langsam auf 90° steigen. Zuletzt wurde noch kurze Zeit auf 130° erhitzt. Bei Einhaltung dieser Temperatur erhält man ein farbloses Elaidylchlorid. Erhitzt man anfänglich zu stark, so erhält man ein tief dunkelbraun gefärbtes Säurechlorid. Elaidinsäurechlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die an feuchter Luft nur wenig raucht. Bei längerer Aufbewahrung tritt jedoch eine leichte Braunfärbung ein. Die Ausbeute betrug 20,7 g, d. h. 97,6% der theoretischen Ausbeute.

e) α-Palmito-α'β-dielaidin:

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2\ C_{17}H_{33}COCl = \begin{array}{l} CH_2OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{33} \end{array} + 2\ HCl$$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach der Vorschrift von C. Amberger und K. Bromig[25]). 3,2 g α-Palmitin wurden unter gelindem Erwärmen in 10 ccm Chloroform gelöst und mit einer Mischung von 1,4 g Chinolin (1,1 Mol) und 5,8 g Elaidylchlorid unter Umschütteln allmählich versetzt. Nach 48 Stunden verarbeitete ich das Reaktionsgemisch weiter. Auf Zugabe von 100 ccm Äther und ebensoviel ccm 0,5 N.-Schwefelsäure wurde das Gemisch gewaschen und diese Reinigung noch zweimal mit je 50 ccm Schwefelsäure wiederholt. Den Äther wusch ich dann bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit

24) Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3 582 (1900).

25) Biochem. Ztschr. **130**, 257 (1922).

Wasser. Nach dem Abdestillieren des Äthers löste man die erhaltene Kristallmasse in Aceton [26]) und kristallisierte sie fünfmal um. Die Ausbeute betrug 2,9 g. Durch fraktionierte Kristallisation stellte man fest, daß das Glycerid konstant bei 46,3° schmolz. Infolge der übereinstimmenden Schmelzpunkte wurde das Glycerid für einheitlich und rein befunden.

Das Palmito-dielaidin bildet nach dem Umkristallisieren blendendweiße, rundliche Kristallwarzen. Diese Form wurde auch bei allen anderen Elaidinglyceriden beobachtet. Das Glycerid ist sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und Chloroform, weniger leicht in Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol.

In der Literatur fand ich eine Angabe über Palmitodielaidin. A. Eibner und K. Brosel [27]) konnten nach Elaidinierung eines Kalkuttaleinöls mittels der fraktionierten Kristallisation ein Glycerid isolieren, das sie auf Grund ihrer Analyse als Palmitodielaidin ansprachen. Den Schmelzpunkt geben sie mit 42,5° an.

Dieser Wert liegt zwar etwas niedriger als der von uns gefundene. Es ist jedoch eine öfters beobachtete Feststellung, daß die aus Fetten isolierten Glyceride einen niedrigeren Schmelzpunkt als die synthetisch hergestellten Glyceride aufweisen. Zudem ist zu berücksichtigen, daß der Schmelzpunkt auf die geringsten Verunreinigungen sehr empfindlich reagiert. Von unserem hergestellten Glycerid wurde eine Analyse durchgeführt.

Analyse:

1) Schmelzpunkt des Palmitodielaidin: 46,3°.

2) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl gefunden:		berechnet:
1,4815 g	0,2891 g	195,1	195,0	196,0
1,2792 g	0,2492 g	194,8		

26) Das zum Umkristallisieren verwandte Aceton wurde immer kurz vor dem Gebrauch destilliert.

27) Chem. Umschau d. Fette u. Öle, 1928, S. 166.

3) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach Art der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Molekulargewicht gefunden:	berechnet:
1,4126 g	0,2895 g	273,8	273,6

4) Bestimmung der Jodzahl des Fettsäurengemisches:

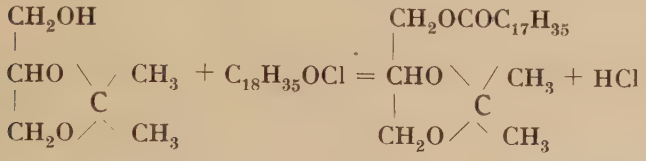
Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0.2106 g	0,1285 g	61,0	61,8
0,2275 g	0,1391 g	61,0	

Die gefundenen Werte stimmen demnach mit denen des Palmitodielaidins überein. Nach dem Wege der Synthese ist das dargestellte Glycerid ein α-Palmito-α'β-dielaidin.

Darstellung von α-Stearo-α'β-dielaidin.

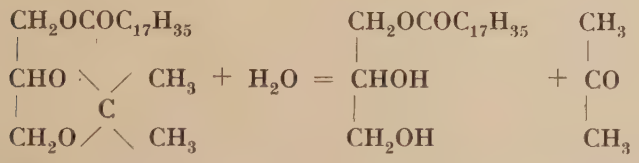
$C_3H_5 . (C_{18}H_{35}O_2) . (C_{18}H_{33}O_2)_2$

a) Mono-stearo-acetonglycerin:



2,2 g Acetonglycerin wurden mit 2,3 g Chinolin und 5 g Stearinsäurechlorid [28]) versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde das Gemisch nach der schon erwähnten Vorschrift aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde eine feste Substanz von weißer Farbe gewonnen. Die Ausbeute betrug 3,8 g.

b) α-Stearin:



28) Das Stearylchlorid war von der Firma Kahlbaum bezogen worden.

Das erhaltene Mono-stearo-acetonglycerin löste man in Äther und schüttelte nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure kräftig. Das aus dem Reaktionsgemisch gewonnene α-Stearin wurde vor der Weiterverarbeitung zweimal aus Äther umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 3,4 g.

c) α-Stearo-α'β-dielaidin:

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2\ C_{17}H_{33}COCl = \begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{33} \end{array} + 2\ HCl$$

3,4 g α-Stearin lösten wir in der Wärme in 10 ccm Chloroform und setzten langsam und unter Umschütteln 1,3 g Chinolin und 5,7 g Elaidylchlorid hinzu. Nach 48stündigem Stehen wurde das Gemisch nach der schon erwähnten Vorschrift aufgearbeitet. Das erhaltene Glycerid wurde fünfmal aus Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 2,3 g. Nach Umkristallisieren und fraktionierter Kristallisation wurde der Schmelzpunkt mit 49.9° ermittelt.

Stearo-dielaidin scheidet sich beim Umkristallisieren in weißen, rundlichen Kristallwarzen aus. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und Chloroform, weniger leicht in Aceton, in kaltem Alkohol kaum löslich. In der Literatur konnte ich keine Angaben über dieses Glycerid finden.

Analyse:

1) Schmelzpunkt des Stearodielaidins: 49,9°.

2) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:		berechnet:
1,1377 g	0,2165 g	190,7	190,5	189,8
1,0487 g	0,1997 g	190,4		

3) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach Art der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kalium-hydroxyd:	Molekulargewicht: gefunden:	berechnet:
0,9886 g	0,1970 g	281,6	282,9

4) Bestimmung der Jodzahl des Fettsäurengemisches:

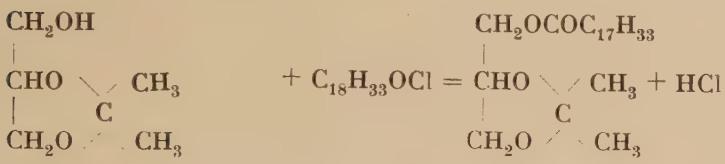
Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0,2731 g	0,1579 g	57,8	59,9
0,2584 g	0,1496 g	57,9	

Die gefundenen Werte stimmen demnach mit denen des Stearodielaidins überein. Nach dem Wege der Synthese ist das dargestellte Glycerid ein α-Stearo-α'β-dielaidin.

Darstellung von α-Elaido-α'β-dipalmitin.

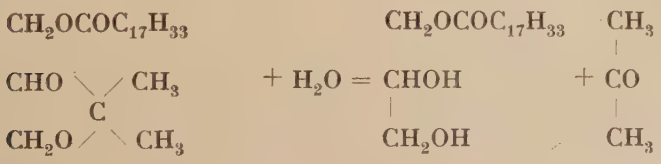
$$C_3H_5 \cdot (C_{18}H_{33}O_2) \cdot (C_{16}H_{31}O_2)_2$$

a) Mono-elaido-acetonglycerin:



4,3 g Acetonglycerin wurden mit 4,6 g Chinolin und 10 g Elaidinsäurechlorid versetzt und das Gemisch nach 24stündigem Stehen nach der schon geschilderten Vorschrift aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine feste Substanz von weißer Farbe, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 40,4° zeigte. Die Ausbeute betrug 7,7 g.

b) α-Elaidin:



Das erhaltene Mono-elaido-acetonglycerin löste man in Äther. Nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure wurde das Aceton abgespalten. Das aus dem Reaktionsgemisch abgeschiedene α-Elaidin schmolz, zweimal aus Alkohol umkristallisiert, bei 44,8°. Die Ausbeute betrug 6,9 g.

α-Elaidin kristallisiert in weißen, halbkugeligen Kristallwarzen. In der Literatur ist noch nichts über dieses Glycerid bekannt. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Aceton, gut löslich auch in warmem Alkohol.

c) α-Elaido-α'β-dipalmitin:

$$\begin{array}{lcl} CH_2OCOC_{17}H_{33} & & CH_2OCOC_{17}H_{33} \\ CHOH & + 2\ C_{16}H_{31}OCl = & CHOCOC_{15}H_{31} \\ CH_2OH & & CH_2OCOC_{15}H_{31} \end{array} + 2\ HCl$$

3,0 g α-Elaidin löste man unter gelindem Erwärmen in 10 ccm Chloroform und gab langsam unter Umschütteln 4,7 g Palmitylchlorid und 1,2 g Chinolin hinzu. Nach 48stündigem Stehen wurde das Gemisch in bekannter Weise aufgearbeitet und das erhaltene Glycerid dann fünfmal aus einer Mischung von 5 Teilen Äther und 5 Teilen Aceton umkristallisiert. Durch Umkristallisieren und fraktionierte Kristallisation wurde für Elaidodipalmitin ein Schmelzpunkt von 51,7° ermittelt. Die Ausbeute bestand aus 3,6 g.

Elaido-dipalmitin scheidet sich beim Auskristallisieren aus Äther/Aceton in weißen, halbkugelartigen Kristalldrusen aus. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und Chloroform, bedeutend schwerer in heißem Aceton. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Über Elaidodipalmitin sind in der Literatur keine Angaben zu finden.

Analyse:

1) Schmelzpunkt des Glycerides: 51,7°.

2) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:		berechnet:
1,2076 g	0,2417 g	200,1	200,5	202,2
1,3114 g	0,2633 g	200,8		

3) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach Art der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Molekulargewicht: gefunden:	berechnet:
1,0657 g	0.2258 g	264,8	264,9

4) Bestimmung der Jodzahl des Fettsäurengemisches:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:		berechnet:
0,2584 g	0,0808 g	31,3	31,1	31,9
0,2730 g	0,0842 g	30,8		

Die gefundenen Analysenwerte stimmen demnach mit denen des Elaidodipalmitins überein. Nach dem Wege der Synthese ist das dargestellte Glycerid ein α-Elaido-α'β-dipalmitin.

Darstellung von α-Elaido-α'β-distearin:

$$C_3H_5 \cdot (C_{18}H_{33}O_2) \cdot (C_{18}H_{35}O_2)_2$$

$$\begin{array}{lcl} CH_2OCOC_{17}H_{33} & & CH_2OCOC_{17}H_{33} \\ CHOH & + 2\ C_{18}H_{35}OCl = & CHOCOC_{17}H_{35} + 2\ HCl \\ CH_2OH & & CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

3 g α-Elaidin löste man in der Wärme in 10 ccm Chloroform und gab langsam unter Umschütteln 1,2 g Chinolin und 5,1 g Stearylchlorid hinzu. Nach 48stündigem Stehen wurde dieses

Gemisch nach der angegebenen Vorschrift aufgearbeitet. Dann kristallisierte ich das erhaltene Glycerid fünfmal aus einer Äther/Aceton-Mischung (50:50) um. Die Ausbeute betrug 1,6 g. Durch Umkristallisieren und fraktionierte Kristallisation wurde für Elaidodistearin ein Schmelzpunkt von 60,7 ° ermittelt.

Elaidodistearin kristallisiert in weißen, rundlichen Kristallwarzen. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und Chloroform, bedeutend schwerer in heißem Aceton. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. In der Literatur fand ich eine Angabe über Elaidodistearin. R. Henriques und H. Künne[29]) erhielten dieses Glycerid bei der Einwirkung der roten Dämpfe aus Nitrit und Schwefelsäure auf geschmolzenes, natürliches Oleodistearin. Den Schmelzpunkt geben sie mit 61 ° an.

Analyse:

1) Schmelzpunkt des Glycerides: 60,7 °.

2) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:	berechnet:
1,4340 g	0,2719 g	189,6	189,4

3) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach Art der Verseifungzahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Molekulargewicht: gefunden:	berechnet:
1,2035 g	0,2393 g	282 2	283,6

4) Bestimmung der Jodzahl des Fettsäurengemisches:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0,1308 g	0,0380 g	29,1	29,8
0,1279 g	0,0374 g	29,2	

Die gefundenen Kennzahlen stimmen demnach mit denen des Elaido-distearins überein. Nach dem Wege der Synthese ist das dargestellte Glycerid ein α-Elaido-α'β-distearin.

29) Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 393 (1899).

Darstellung von Trielaidin.

Die Darstellung dieses Triglycerides erfolgte nach dem Verfahren von A. Bömer und H. Engel[30]). Diese Methode beruht auf der Umsetzung des Tribromhydrins mit den Bleiseifen der Fettsäuren. Es stellt demnach eine Abänderung des Guth'schen Verfahrens dar, der zur Darstellung von Triglyceriden von Tribromhydrin und den Natriumsalzen der Fettsäuren ausging. Dem Verfahren von A. Bömer ist der Vorzug zu geben, da die Affinität des Bleis zu den Halogenen eine größere ist als diejenige der Alkalimetalle, und da es leichter gelingt, die Bleiseifen zu entwässern und aus diesen Gründen die Umsetzung günstiger verlaufen.

7,3 g Elaidinsäure wurden in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt. Die ausgefallenen Seifen wurden abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und dann aus Benzol umkristallisiert. Hierbei fielen die Bleiseifen als silberglänzende Blättchen aus. Nach dem Trocknen betrug die Ausbeute der Seifen 9,4 g.

$$\begin{array}{lcl} CH_2Br & & CH_2OCOC_{17}H_{33} \\ 2\ CH\ Br & + 3\ (C_{17}H_{33}COO)_2Pb = & 2\ CHOCOC_{71}H_{33} + 3\ PbBr_2 \\ CH_2Br & & CH_2OCOC_{17}H_{33} \end{array}$$

6 g Bleielaidinat wurden in einem weiten Reagensglas mit 1,4 g Tribromhydrin versetzt. Als Verdünnungsmittel wurden außerdem noch 2 ccm Xylol hinzugegeben. Ein aufgesetztes Steigrohr diente als Kühler für das verdampfende Xylol. Dann wurde das Reagensglas 8 Stunden im Paraffinbad bei 170—190° gehalten.

Schon bald fing das Reaktionsgemisch an, sich zu verfärben. Nach Eintritt der Reaktion schieden sich am Boden des Gefäßes glitzernde, gelbgefärbte Kristallnadeln von Bleibromid aus. Gegen Ende der Reaktion hatte die Lösung eine tiefbraune Farbe angenommen. Nach achtstündigem Erhitzen und darauffolgendem Erkaltenlassen wurde das Reaktionsgemisch mit Petrol-

30) Z. Unters. Lebensmittel **57**, 143 (1929).

äther aufgenommen und blieb nach Zugabe von etwas Tierkohle über Nacht stehen. Darauf wurde abfiltriert, und der Petroläther abdestilliert. Der fast weiße Rückstand wurde mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 2,4 g = 52,8 % der theoretischen Ausbeute.

Das Trielaidin kristallisierte in der für Elaidinsäureglyceride typischen Form, in weißen Kristalldrusen, aus. Sein Schmelzpunkt lag bei 40,7°. Trielaidin ist sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und Chloroform. Auch in warmem Aceton löst es sich gut. In Alkohol ist es in der Kälte schwerer löslich. 100 ccm Alkohol lösen bei 15° ca. 45 Milligramm Trielaidin.

In der Literatur finden sich folgende Angaben über Trielaidin: A. Meyer[31]) isolierte aus Olivenöl ein Trielaidin mit dem Schmelzpunkt von 32°. Duffy[32]) gibt für Trielaidin den Schmelzpunkt mit 38° an. G. Tomow[33]) fand für ein aus Olivenöl isoliertes Trielaidin den Schmp. zu 31°. A. Steger und H. Scheffers[34]) geben für Trielaidin den Schmelzpunkt mit 40,6° an. Leider war aus dieser Arbeit nicht zu ersehen, ob es sich hierbei um ein synthetisch aufgebautes Glycerid handelt.

Analyse:

1) Schmelzpunkt des Glycerides: 40,7°.

2) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:	berechnet:
1,5274 g	0,2906 g	190,2	190,3
1,4962 g	0,2846 g	190,2	

3) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach Art der Verseifungzahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Molekulargewicht: gefunden:	berechnet:
1,8691 g	0,3749 g	280,4	282,3

31) Liebigs Ann. Chem. **35**, 174 (1840).

32) Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie 1852, S. 511.

33) Dissertation, München 1914.

34) Chem. Umschau d. Fette u. Öle, 1931, 50.

4) Bestimmung der Jodzahl des Fettsäurengemisches:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:		Jodzahl berechnet:
0,2523 g	0,2248 g	89,1	89.3	89,9
0,2838 g	0,2541 g	89,5		

Die gefundenen Werte stimmen demnach mit denen des Trielaidins überein. Nach dem Wege der Synthese ist das dargestellte Glycerid: Trielaidin.

Anwendung der Elaidinreaktion bei der Untersuchung einiger Öle.

Bei der Isolierung von Glyceriden beschränkte man sich im allgemeinen auf solche Fette, die von Natur aus eine mehr oder minder feste Konsistenz zeigten oder auf solche, die durch Härtung in feste Fette übergeführt waren. In diesen eben erwähnten Fetten befinden sich vor allem gemischte Glyceride der gesättigten Säuren. Zur Isolierung von Glyceriden dienten 3 Verfahren:

1. Fraktionierte Kristallisation.
2. Fraktionierte Lösung.
3. Fraktionierte Destillation im Vakuum.

Bei den flüssigen Ölen liegen die Verhältnisse bedeutend ungünstiger. Die in diesen Ölen vorkommenden Glyceride sind wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte und wegen ihrer hohen Löslichkeit in den flüssigen Glyceriden ungesättigter Fettsäuren (z. B. Triolein) nur sehr schwer zu isolieren. D. Holde und M. Stange[35]) gelang es zum Beispiel unter Verwendung von fester Kohlensäure und Alkohol als Kältebad (Temperatur 40 bis 50°) aus Olivenöl unter großen Schwierigkeiten feste Glyceride abzuscheiden.

Im Folgenden versuchte ich nun aus Oliven-, Erdnuß- und Sojaöl durch Behandlugn mit Stickoxyden gemischtsäurige Glyceride zu isolieren. Durch die Stickoxyde werden die

35) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2402 (1901).

Glyceride der Ölsäure in die der Elaidinsäure überführt. Hierdurch ändern sich die Schmelzpunkte der Glyceride folgendermaßen:

α-Oleo-α'β-distearin Schmp.: 42,0° [36])
α-Elaido-α'β-distearin Schmp.: 60,7°
α-Oleo-α'β-dipalmitin Schmp.: 27—28° [37])
α-Elaido-α'β-dipalmitin Schmp.: 51,7°.

Da nun die Elaidinsäureglyceride bedeutend schwerer löslich sind, lassen sie sich natürlich auch viel leichter isolieren. Eine ähnliche Arbeit: „Die Elaidinreaktion und ihre Anwendung bei der Isolierung gemischtsäuriger Glyceride im Olivenöl", liegt bereits von G. Tomow [38]) vor.

Untersuchung des Olivenöls.

Über die Zusammensetzung von Olivenöl sagt Holde folgendes aus: „Olein, wenig Linolein und viel Palmitinsäure enthaltende gemischtsäurige Glyceride (nach Hehner und Mitchell keine Stearinsäure) enthaltend".

G. Jamieson [39]) gibt folgende Analyse an:

80,5% Glyceride der Ölsäure
9,4% Glyceride der Palmitinsäure
1,4% Glyceride der Stearinsäure
6,9% Glyceride der Linolsäure
0,2% Glyceride der Myristinsäure
0,2% Glyceride der Arachinsäure
0,8% Unverseifbares.

Diese Analysenwerte dürften auf Grund neuerer Untersuchungen als überholt anzusehen sein. Sie seien hier angeführt, um einen Überblick über die Glyceride der gesättigten Säuren gewinnen zu lassen.

---

36) C. Amberger und K. Bromig: Biochem. Ztschr. **130**, 252 (1932).
37) Ebenda.
38) Dissertation, München 1914.
39) Chem. Umschau d. Fette u. Öle 1928, 292.

Neuere rhodanometrische Untersuchungen des Olivenöls von H. P. Kaufmann[40]) ergaben einen bedeutend höheren Gehalt an Linolsäureglyceriden.

In einem von der Firma Merck gelieferten Olivenöl mit einer Jodzahl von 84,5 und einer Rhodanzahl von 74,4 fand er folgende Zusammensetzung:

13,9% Glyceride gesättigter Säuren.
74,1% Glyceride der Ölsäure.
11,5% Glyceride der Linolsäure.

Die Bestimmung der gesättigten Säuren nach Bertram ergab 12,7% und nach der Bleisalz-Alkohol-Methode 11,3%. Daß auf rhodanometrischem Wege praktisch die gleichen Werte gefunden werden wie nach Bertram, lehren weitere Versuche.

D. Holde und M. Stange[41]) isolierten aus dem Olivenöl Oleodimargarin. G. Tomow fand im Olivenöl Trielaidin und Dimargaroelaidin neben kleinen Mengen Dipalmitoelaidin.

Die Verhältnisse liegen also beim Olivenöl sehr günstig. Zu rund 90% besteht dieses Öl aus Glyceriden der Öl- und Palmitinsäure. Das Vorhandensein von Mono- und Diglyceriden ist ausgeschlossen, da diese in der Natur nicht vorkommen. Es könnten also im schwerlöslichen Anteil der Glyceride sowohl Elaido-dipalmitin und Palmito-dielaidin als auch Trielaidin und Tripalmitin vorkommen. Myristin- und Arachinsäure sind in zu kleiner Menge vertreten, als daß sie bei dieser Untersuchung gefunden werden könnten. Das Vorkommen der Stearinsäure im Olivenöl scheint auf Grund der verschiedenen Untersuchungen noch nicht völlig geklärt zu sein.

Zu unserer Untersuchung diente ein hellgelbes, klares Olivenöl, das von der Firma Merck bezogen war. Die Kennzahlen dieses Öles waren folgende:

Verseifungszahl: 189,3
Jodzahl: 81,6
Refraktometerzahl bei 40°: 56,2.

---

40) H. P. Kaufmann: Studien auf dem Fettgebiet, 1935, S. 108.
41) Siehe S. 23.

Die Elaidinierung des Olivenöles wurde nach den Angaben von T o m o w durchgeführt. Diese Methode erlaubt ein sehr schnelles und einfaches Arbeiten. 500 g Olivenöl wurden in 800 ccm Aceton gelöst. In diese Lösung leiteten wir bei Zimmertemperatur 40 Minuten lang Stickoxyde ein. Diese stellten wir aus Kupferdrehspänen und Salpetersäure her.

Nach erfolgter Einleitung wurde die Lösung einige Zeit bei 0° stehen gelassen. Dann wurden die ausgefallenen Glyceride mittels W i t t'scher Glasplatte und einem Papierfilter abgesaugt, unter öfterem Nachpressen mit einem Uhrglas. Die nach längerem Stehenlassen im Eisschrank aus der Lösung ausgefallenen Glyceride wurden wiederum abgesaugt. Nach dem Abdestillieren von etwas Aceton wurden einige weitere Kristallisationen erhalten. Auf diese Weise wurden insgesamt 210 g Glyceride von schwach gelblicher Farbe erhalten. Da es bei unserer Untersuchung mehr auf die schwerlöslichen Glyceride ankam, wurde von einer quantitativen Erfassung der Elaidinglyceride abgesehen. Die zurückbleibende Mutterlauge hatte eine starke rote Farbe.

Zum Lösen der Glyceride wurden verschiedene Lösungsmittel untersucht. In Alkohol waren die Glyceride zu schwer, in Äther und Chloroform zu leicht löslich. Aus Benzol fielen sie sehr schmierig aus und schienen nicht unbeträchtliche Mengen des Lösungsmittels eingeschlossen zu halten. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Aceton. Schon nach der ersten Umkristallisation fielen die Glyceride fast rein weiß aus.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte sei noch folgendes bemerkt: Alle Schmelzpunktbestimmungen wurden mit dem Normalthermometer ausgeführt und sind als unkorrigierte Werte angegeben. Als Heizflüssigkeit diente ein doppelwandiges Paraffinbad. Sämtliche Schmelzpunkte wurden von ungeschmolzenen Glyceriden bestimmt, da beim Schmelzen und nachherigem Abkühlen oft Schmelzpunktanomalien beobachtet wurden.

205 g der erhaltenen Glyceride wurden in 420 ccm Aceton gelöst, in drei Teile geteilt, und wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, fraktioniert kristallisiert.

Tabelle 1.

Fraktion	Kristallisations-Temperatur	Dauer	Ausbeute in g	Schmp.	Jodzahl [42]
X 1. Fr.	4	1 Std	7,1	43,0°	46,7
Y 1. Fr.	4	1 Std	13,0	41,7°	52,4
Z 1. Fr.	4	1 Std	11,0	42,7°	50,3
X 2. Fr.	4	3 Std	15,5	40,9°	55,3
Y 2. Fr.	4	3 Std	14,3	38,8°	58,8
Z 2. Fr.	4	3 Std	15,7	37,6°	57,9
X 3. Fr.	0	3 Std	17,8	33,9°	65,6
Y 3. Fr.	0	3 Std	15,3	34,2°	64,7
Z 3. Fr.	0	3 Std	13,1	34,3°	64,1

Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden nach 6 stündigem Stehenlassen bei 0° noch 12,5 g Elaidine erhalten. Da diese Glyceride leicht gelb waren, wurden sie nochmals umkristallisiert. Sie hatten folgende Konstanten: Schmelzpunkt: 33,7°. Jodzahl: 68,5.

Die in der Mutterlauge noch befindlichen Glyceride ließ ich unberücksichtigt.

Die oben erhaltenen Fraktionen wurden in 100—200 ccm Aceton in der Wärme gelöst und bei Zimmertemperatur (19—22°) auskristallisieren gelassen. Nach dem Absaugen und Trocknen im Exsiccator wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Nach Tabelle 2 wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

---

42) Für die Best. der Jodzahlen wurden die Glyceride nach dem Trocknen nochmals eine halbe Stunde bei 105° getrocknet.

Tabelle 2.

Fraktion	1. Fraktion Schmp.	2. Fraktion Schmp.	3. Fraktion Schmp.	Mutterlauge Schmp. [43])
X 1. Fr.	46,9°	44,7°	42,6°	34,5°
X 2. Fr.	43,5°	41,3°	40,5°	31,9°
X 3. Fr.	41,4°	40,0°	34,1°	28,1°
Y 1. Fr.	45,2°	41,1°	39,4°	34,3°
Y 2. Fr.	41,1°	39,9°	36,7°	32,8°
Y 3. Fr.	39,8°	39,1°	36,4°	29,4°
Z 1. Fr.	46,3°	45,5°	43,2°	35,3°
Z 2. Fr.	37,6°	39,7°	36,1°	31,7°
Z 3. Fr.	34,3°	39,1°	36,4°	29,4°

Aus den vereinigten Mutterlaugen erhielt man bei tieferer Temperatur noch drei Fraktionen. Nach zweimaligem Umkristallisieren ergaben sie die Schmelzpunkte: 40,4°, 39,1° und 38,5°.

Sämtliche Fraktionen, die innerhalb eines Grades schmolzen, wurden zu einer neuen Fraktion vereinigt. So ergaben z. B. die Einzelfraktionen mit den Schmelzpunkten 40,1 bis 41,0° eine neue Fraktion. Diese neuen Fraktionen wurden einer weiteren fraktionierten Kristallisation unterworfen. Nach mehreren fraktionierten Kristallisationen wurden neue Fraktionen mit folgenden Schmelzpunkten erreicht:

47,0°; 47,1°; 47,4°; 47,8°.
48,1°; 48,2°; 48,4°; 48,6°; 48,9°.
49,1°; 49,2°; 49,3°; 49,5°; 49 6°; 49,8°; 49,9°.

Innerhalb einens dreizehntel Grades zusammenschmelzende Fraktionen wurden wiederum vereinigt und einer weiteren fraktionierten Kristallisation unterworfen. Hierbei war zu beobachten, daß die Schmelzpunkte wesentlich langsamer anstiegen.

43) Ca. 3 ccm der Mutterlaugen wurden verdunsten gelassen. Nach dem Trocknen wurde dann der Schmelzpunkt bestimmt.

Isolierung des Trielaidins:

Von verschiedenen unter 41 ° schmelzenden Fraktionen wurden zur Orientierung die Jodzahlen bestimmt.

Fration	mit	dem	Schmp.:	33,7 °	ergab	eine	Jodzahl	von:	85,1
„	„	„	„	35,3 °	„	„	„	„	83,0
„	„	„	„	37,6 °	„	„	„	„	86,2
„	„	„	„	38,4 °	„	„	„	„	85,8
„	„	„	„	38,5 °	„	„	„	„	85,9
„	„	„	„	38,9 °	„	„	„	„	84,5
„	„	„	„	40,2 °	„	„	„	„	82,1
„	„	„	„	40,5 °	„	„	„	„	82,7

Die theoretische Jodzahl des Trielaidins beträgt 86,1. Die oben gefundenen Jodzahlen zeigen, daß es sich bei diesen Fraktionen um mehr oder minder reines Trielaidin handelt. Die Jodzahl der Fraktionen 37,6 ° erreicht beinahe den theoretischen Wert. Da aber die Ausbeute dieser Fraktion zu klein war, benützten wir zur Bestimmung der Kennzahlen die Fraktionen 38,4 ° und 38,5 °.

Analyse:

1) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:		berechnet:
1,5395 g	0,2921 g	189,7	189,5	190,2
1,4878 g	0,2817 g	189,3		

2) Bestimmung der Jodzahl des Glycerides:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0,2312 g	0,1986 g	85,9	86,1
0,2433 g	0,2090 g	85,9	

3) Untersuchung der Fettsäuren:

a) Der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei: 42,1 °.

b) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach Art der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kalium-hydroxyd:	Molekulargewicht: gefunden:	berechnet:
1,6032 g	0,3182 g	282,7	282,3

c) Prüfung auf gesättigte Säuren:

0,7 g Fettsäuren wurden mit einer unzureichenden Menge alkoholischer Bleiacetat-Lösung versetzt. Nach eintägigem Stehen wurden die ausgefallenen Bleiseifen abfiltriert und die Fettsäuren wie üblich daraus gewonnen. Von diesen Fettsäuren wurde die Jodzahl ermittelt:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0 2554 g	0,2273 g	89,0	89,9

Aus der Höhe der gefundenen Jodzahl geht hervor, daß unter den Bleiseifen keine Salze gesättigter Säuren enthalten waren, da diese sonst die Jodzahl stärker herabgedrückt hätten.

Die in der Analyse gefundenen Werte stimmen demnach mit denen des Trielaidins überein. Über die von Trielaidin in der Literatur gefundenen Angaben sei auf Seite 22 dieser Arbeit verwiesen. Wie schon geschildert, fanden wir für unser synthetisch aufgebautes Glycerid einen Schmelzpunkt von 40,7°. Da Trielaidin (Triolein) der Hauptbestandteil des Olivenöles ist, sind alle Fraktionen mit den Schmelzpunkten von ca. 30—40° als mehr oder minder reines Trielaidin anzusehen. Denn der Schmelzpunkt reagiert sehr empfindlich auf die kleinsten Verunreinigungen, wie zum Beispiel Linolsäure, unveränderte Ölsäure usw.

Isolierung des gemischtsäurigen Glycerides:

Die nun nahe an 50° schmelzenden Glyceride wurden durch weiteres Umkristallisieren in der Höhe ihrer Schmelzpunkte emporschraubt. Beim Umkristallisieren wurde so verfahren, daß die Glyceride bei 23° aus viel Aceton auskristallisierten. Die Kristallisationen dauernten zwar lange Zeit, auch die Ausbeuten waren nicht sehr groß, allein das Arbeiten unter diesen Bedingungen erwies sich bei der Isolierung des gemischten Glycerides als sehr vorteilhaft. Mit zunehmendem Schmelzpunkt beobach-

teten wir, daß die Glyceride sich in größeren und kleineren Kristallwarzen ausschieden, deren Oberseite mit kleinen Erhebungen bedeckt war. Auf der am Glas haftenden Unterseite ließen sich deutlich zentrisch verlaufende Radien erkennen.

Zuletzt erreichte das Glycerid den Schmelzpunkt 51,5°. Auch beim Umkristallisieren behielt es diesen bei, so daß das Glycerid als einheitlich anzusehen war. Der nach dem Verdunsten der Mutterlauge erhaltene Rückstand hatte auch den gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute betrug 1,27 g.

Analyse:

1) Bestimmung der Verseifungszahl:

Diese Bestimmung erfolgte nach einem Mikroverfahren: Rund 0,25 g Substanz dienten zur Einwaage. Mit 20 ccm 0,5 N-alkoholischer Kalilauge wurde diese Menge 20 Minuten lang verseift. Dann wurde mit 0,5 N-Salzsäure und Phenolpthalein zurücktitriert. Zum Abmessen der Lösungen diente eine Mikrobürette, die es gestattete bis zu einem $^1/_{100}$ Kubikzentimeter abzulesen.

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:		berechnet:
0,2536 g	0,0506 g	199,7	199,9	202,2
0,2473 g	0,0495 g	200,1		

3) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach Art der Verseifungzahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Molekulargewicht: gefunden:	berechnet:
0,5120 g	0,1077 g	266,8	264,9

3) Bestimmung der Jodzahl[44]) des Glycerides:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0,1286 g	0,0382 g	29,7	
0,1169 g	0,0346 g	29,6	30,5

44) Diese Bestimmung erfolgte nach einem Mikroverfahren. 0,1 g Einwaage wurden in 5 ccm Chloroform gelöst. Aus einer Mikrobürette wurden 10 ccm Hanuslösung hinzugegeben. Beim Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ Thiosulfatlsg. wurden gegen Ende der Titration 8 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung als Indikator hinzugegeben.

Die gefundenen Werte stimmen demnach mit denen des Elaidodipalmitins überein. G. Tomow fand als schwerlöslichstes Glycerid mit einem Schmelzpunkt von 53,5° Elaidodimargarin. Da die Menge seines isolierten Glyceride sehr gering war, konnte er nicht mit hinreichender Sicherheit nachweisen ob es sich hierbei um Elaido-dimargarin oder Elaidodipalmitin handelte. Das Vorkommen eines Margarinsäureglycerides halte ich für sehr zweifelhaft, da es bis jetzt immer gelungen ist, die vermeintliche Margarinsäure als ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure zu entlarven. Selbst die Trennung nach W. Heintz, fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat liefert einen nicht immer eindeutigen Beweis der Einheitlichkeit einer Fettsäure, da das zweiwertige Magnesium auch gemischte Salze bilden kann.

Auf Grund unserer Untersuchungen fanden wir im Olivenöl größere Mengen von Trielaidin (Triolein). Als schwerstlösliches Glycerid wurde Elaido-dipalmitin (Oleodipalmitin) erkannt. Ein Glycerid der Stearinsäure wurde nicht gefunden. Durch seinen höheren Schmelzpunkt hätte es bei der Untersuchung auffallen müssen; desgleichen hätte sich ein eventuell vorhandenes Tripalmitin (Schmp.: 65.5°) dadurch zu erkennen gegeben.

Untersuchung des Erdnußöles.

Über die Zusammenstellung der im Erdnußöl vorkommenden Fettsäuren liegen bereits viele Arbeiten vor. Über die am Aufbau dieses Öles beteiligten Glyceride konnten wir in der Literatur keine Arbeiten finden. Heiduschka und Felser[45]) veröffentlichten über die Zusammensetzung des Erdnußöles folgende Analyse:

79,9% Öl- und Hypogäasäure
1,9% Lignocerinsäure
2,3% Arachinsäure
4,5% Stearinsäure
4,0% Palmitinsäure
7,4% Linolsäure.

45) Z. Unters. Lebensmittel **38**, 241 (1919).

Auch diese Analysenwerte werden der heutigen Forschung nicht mehr gerecht. H. P. Kaufmann[46]) fand auf Grund seiner rhodanometrischen Untersuchungen bedeutend höhere Werte für Linolsäure:

	Jodzahl	Rhodanzahl	ges. Säuren	% Glyceride Öl- säure	Linol- säure
Erdnußöl I	89,3	70,0	18,9	58,5	22,4
Erdnußöl II	88,0	68,1	21,0	55,6	23,1

E. Jantzen und C. Tiedke[47]) fanden bei der fraktionierten Destillation der Erdnußölfettsäuren (n-Docosansäure). P. Kreiling[48]) und Schön[49]) stellten das Fehlen von Hypogäasäure fest. G. Caldwell[50]) bezweifelt das Vorkommen von Stearinsäure. Eine gute Übersicht über die im Erdnußöl vorkommenden Säuren bietet die Arbeit von Schön[51]).

Nimmt man das Vorkommen von acht verschiedenen Fettsäuren im Erdnußöl an, so ist eine große Zahl von eventuell vorkommenden Glyceriden möglich. Um einige Anhaltspunkte für die spätere Untersuchung zu gewinnen, wurden die Molekulargewichte, Verseifungs- und Jodzahlen dieser Glyceride berechnet. Und zwar von:

8 einsäurigen Triglyceriden,
56 zweisäurigen Triglyceriden und
56 dreisäurigen Triglyceriden.

Durch das Vorkommen von acht Fettsäuren und der damit verbundenen Vielzahl von Glyceriden liegen also die Untersuchungsverhältnisse beim Erdnußöl bedeutend ungünstiger als beim Olivenöl.

Zur Untersuchung diente ein gelbes, klares Erdnußöl, das von der Firma Merck geliefert worden war. Die Kennzahlen dieses Öles waren folgende:

---

46) H. P. Kaufmann: Studien auf dem Fettgebiet, S. 111.
47) Journ. f. prakt. Chemie **127**, 277 (1930).
48) Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 880 (1888).
49) Liebigs Ann. Chem. **244**, 253 (1888).
50) Liebigs Ann. Chem. **101**, 97 (1857).
51) Liebigs Ann. Chem. **244**, 253 (1888).

Verseifungszahl: 191,9
Jodzahl: 97,7
Refraktometerzahl bei 40 ° : 54,0.

500 g Erdnußöl wurden in 800 ccm Aceton gelöst. Um den Schwierigkeiten beim Absaugen größerer Glycerid-Mengen zu entgehen, teilte ich die Lösung in drei Teile. In je 250 ccm wurden jedesmal 30 Minuten lang aus Kupferspänen und Salpetersäure entwickelte Stickoxyde eingeleitet. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß zur vollständigen Elaidinierung des Erdnußöles größere Mengen von Stickoxyden als zur Elaidinerung von Olivenöl erforderlich sind, wurde die Einleitungsdauer etwas länger gewählt. In die restlichen 300 ccm leitete ich 35 Minuten lang Stickoxyde ein. Nach erfolgter Einleitung blieben die Lösungen noch einige Stunden im Eisschrank stehen. Dann wurden die ausgefallenen Glyceride mittels der W i t t'schen Glasplatte zuerst schwach und darauf stärker abgesaugt. Die in den einzelnen Anteilen erhaltenen Glyceride wurden noch zweimal umkristallisiert. Die Ausbeute betrug insgesamt 146 g. In ihren einzelnen Anteilen wurden sie nun bei Zimmertemperatur fraktioniert kristallisiert. Von jeder Portion wurden 5 Fraktionen (A, B usw.) erhalten, die wieder fraktioniert wurden.

Teil 1 ergab:

	1. Fraktion Schmp.	2. Fraktion Schmp.	3. Fraktion Schmp.	4. Fraktion Schmp.	5. Fraktion Schmp.
Fraktion A	47,3 °	44,6 °	43,2 °	42,8 °	39,3 °
Fraktion B	47,2 °	46,7 °	42,1 °	40,4 °	40,6 °
Fraktion C	45,0 °	42,3 °	42,4 °	39,1 °	—
Fraktion D	44 5 °	42,7 °	40,4 °	37,0 °	—
Fraktion E	44.2 °	41,6 °	38,5 °	37,1 °	—

Teil 2 ergab:

Fraktion F	46,6 °	45,5 °	45,6 °	41.1 °	38,0 °
Fraktion G	46,2 °	45,2 °	43,0 °	41,1 °	40,1 °
Fraktion H	45,1 °	44,7 °	43,3 °	40,6 °	37,8 °
Fraktion I	44 8 °	42,6 °	41,2 °	38 5 °	—
Fraktion J	43,6 °	41,2 °	38,4 °	37,3 °	—

	1. Fraktion Schmp.	2. Fraktion Schmp.	3. Fraktion Schmp.	4. Fraktion Schmp.	5. Fraktion Schmp.
Teil 3 ergab:					
Fraktion K	47,2°	45,4°	45,2°	43,1°	41,0°
Fraktion L	45,5°	45,5°	44,1°	42,7°	38,4°
Fraktion M	44,0°	43,6°	41,7°	40,4°	—
Fraktion N	42,6°	42 3°	40,1°	37,1°	—
Fraktion O	41 2°	40,8°	40,5°	35,9°	—

Innerhalb eines Grades zusammenliegende Fraktionen wurden wieder vereinigt.

Die Ausbeute betrug:

Glyceride unter 40°		schmelzend:	28,1 g
Glyceride von	40,1—41,0°	schmelzend:	13,8 g
„	„ 41,1—42,0°	„	8,5 g
„	„ 42,1—43,0°	„	18,7 g
„	„ 43,1—44,0°	„	7,7 g
„	„ 44,1—45,0°	„	9,6 g
„	„ 45,1—46,0°	„	13,0 g
„	„ 46,1—47,0°	„	4,4 g
„	„ 47,1—48,0°	„	3,6 g
„	„ 48,1—49,0°	„	

Diese neuen Fraktionen wurden in Aceton gelöst und bei Zimmertemperatur fraktioniert kristallisiert. Als Beispiel seien hier nur die Ergebnisse von derjenigen Fraktion, welche die über 47° schmelzenden Glyceride enthielt, aufgeführt:

1. Fraktion Schmp.: 49,1°
2. Fraktion Schmp.: 49 0°
3. Fraktion Schmp.: 48,2°
4. Fraktion Schmp.: 48,4°
5. Fraktion Schmp.: 48,1°
6. Fraktion Schmp.: 47,5°
7. Fraktion Schmp.: 47,1°
8. Fraktion Schmp.: 45,4°
9. Fraktion Schmp.: 43,8°
10. Mutterl. Schmp.: 38,7°

Zur Isolierung des schwerstlöslichen Glycerides wurden dann innerhalb eines dreizehntel Grades schmelzende Fraktionen vereinigt und wiederum fraktioniert.

Zur Orientierung bestimmten wir dann von mehreren dieser Fraktionen deren Schmelzpunkte öfters gefunden wurden, die

Verseifungszahlen und die Jodzahlen der aus den Seifen gewonnenen Fettsäuren.

Schmp. des Glycerides:	Verseifungszahl:	Jodzahl des Fettsäurengemisches:
32,7°	189,1	85,2
33,9°	188,8	83,5
35,2°	188,3	78,7
37,6°	188,4	67,1
38,5°	188,9	68,5
40,8°	181,7	54,8
41,0°	197,4	60,5
41,4/5°	189,5	59,8
41,6°	191,3	59,8
42,4°	183,2	46,3
42,6/7°	194,8	54,5
42,9°	188,5	57,6
43 2/3°	187,3	47,8
43,5°	190,3	51,6
44,0°	190,5	52,3
44,5°	189,6	46,9
46,7/8°	183,6	36,7

In der Fraktion 37,2° liegt nahezu reines Trielaidin vor. Die Verseifungszahl wurde mit 189,1 gefunden; die theoretische Verseifungszahl beträgt 190,3. Die gefundene Jodzahl für die Säuren des Trielaidins betrug 85,2 (theoretischer Wert: 89,9). Der Schmelzpunkt der Säuren lag bei 42,2°; Elaidinsäure schmilzt bei 44,0°. Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß, wie auch zu vermuten war, im Erdnußöl Trielaidin (Triolein) vorhanden ist.

Die Analyse der Fraktion mit dem Schmelzpunkt 41,0° ergab folgende Werte:

1) Bestimmung der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:	berechnet:
1,1965 g	0,2362 g	197,4	196,0

2) Bestimmung der Jodzahl des Fettsäurengemisches:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:		berechnet:
0,2042 g	0,1234 g	60,4	60,5	61,8
0,2168 g	0,1313 g	60,6		

3) Schmelzpunkt des Fettsäurengemisches: 46,2°.

Nach den gefundenen Werten könnte es sich bei diesem Glycerid um Arachido-dihypogaidin oder um das metamere Palmito-dielaidin handeln. Das Fettsäurengemisch des Palmito-dielaidins schmilzt jedoch bei 52,1°. Der Schmelzpunkt des Säurengemisches von Arachidodihypogaidin konnte wegen Fehlens dieser Säuren leider nicht bestimmt werden. Unter Berücksichtigung des Schmelzpunktes der Säuren von 46,2° ist es jedoch wahrscheinlicher, daß es sich bei dem vorliegenden Glycerid vielleicht um Arachido-dihypogaidin handelt.

Die Analyse des Glycerides mit dem Schmelzpunkt 41,4 bis 41,6° dessen Schmelzpunkt auch beim Umkristallisieren konstant blieb, ergab nachstehende Werte:

1) Die Verseifungszahl wurde zu 189,9 gefunden (Theoret. Wert: 189,8).

2) Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, nach der Verseifungszahl:

Einwaage:	Verbrauch an Kalium-hydroxyd:	Molekulargewicht: gefunden:	berechnet:
0,9759 g	0,1942 g	282,0	282,9

3) Bestimmung der Jodzahl des Säurengemisches:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0,2412 g	0,1442 g	59,8	59,9
0,2245 g	0,1343 g	59,8	

4) Schmelzpunkt des Fettsäurengemisches: 49,3°.
Schmelzpunkt des Säurengemisches von Stearo-dielaidin: 49,0°.

Die in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten des Stearo-dielaidins gefundenen Kennzahlen lassen das vorliegende Glycerid als Stearo-dielaidin erkennen.

Aus denen bei ca. 50° schmelzenden Glyceriden wurde durch weitere fraktionierte Kristallisationen aus Aceton das schwerstlöslichste Glycerid zu isolieren versucht. Hierbei beobachteten wir, daß die Schmelzpunkte nur noch langsam anstiegen. Wie bei allen anderen Elaidinsäureglyceriden kristallisierten auch hier die Glyceride in warzenförmigen Gebilden.

Zum Schluß wurde eine Fraktion mit dem Schmelzpunkt 51,3° erhalten, deren Mutterlauge bei 50,5° schmolz. Die Ausbeute dieses Glycerides betrug 0,23 g. Diese Menge war nicht mehr ausreichend, um eine fraktionierte Kristallisation weiter durchzuführen. Deshalb bestimmten wir von dieser Fraktion schon jetzt die Kennzahlen.

Die Bestimmung der Verseifungszahl ergab einen Wert von 188,4. Für die Fettsäuren wurde die Jodzahl mit 26,4 ermittelt. Beide Bestimmungen wurden nach dem bereits beschriebenen Mikroverfahren bestimmt.

Aus edn obigen Befunden geht hervor, daß die untersuchte Fraktion ein nicht einheitliches Glycerid enthält. Vielleicht handelt es sich hier um ein noch nicht genügend gereinigtes Elaido-distearin. Die Kennzahlen dieses Glyceredes seien kurz aufgeführt: Verseifungszahl: 189,4; Jodzahl: 29.

Aus Erdnußöl wurden also Glyceride isoliert, die als Trielaidin (Triolein) und Stearo-dielaidin (Stearo-diolein) anzusprechen sind. Bei einem weiterhin isoliertem Glycerid konnte nicht mit genügender Sicherheit festgestellt werden, ob es sich um Arachido-dihypodaidin oder um das metamere Palmito-dielaidin handelt. Gesättigte Glyceride beobachtete ich nicht. Wegen Substanzmangels konnte der schwerstlöslichste Anteil des Erdnußöles nicht mit hinreichender Sicherheit identifiziert werden. Vielleicht handelt es sich dabei um Elaido-distearin.

Untersuchung des Sojaöles:

Über die Zusammensetzung des Sojaöles gibt H. P. Kaufmann[52]) folgende Analyse bekannt:

Öl aus	Gesättigte Säuren	Ölsäure	Linolsäure	Linolensäure
mandschurischen Bohnen				
a) roh	15,1	21,1	54,5	8,1
b) raffiniert	15,7	25,7	50,9	7,0
Amerikanischen Bohnen	15,0	24,5	53,3	6,4

Gegenüber den bisherigen Angaben wurde ein größerer Gehalt an Linolensäure gefunden und zwar nahezu die doppelte Menge, ein Ergebnis, daß seine Erklärung in der bisher ungenügenden Berücksichtigung der flüssigen Hexabromide, bzw. den Schwierigkeiten ihrer präparativen Bestimmung findet.

K. Hashi[53]) gelang es, nach dem Lösen des Öles in Aceton und Abkühlen auf — 10°, ein Glycerid zu isolieren, das er auf Grund der gefundenen Kennzahlen als Oleo-dipalmitin ansprach. Der Schmelzpunkt seines Glycerides lag bei 27—28°, die Verseifungszahl betrug 202,5 und die Jodzahl ergab einen Wert von 35,2.

Zu unserer Untersuchung diente ein gelbbraunes, klares Sojaöl mit folgenden Kennzahlen:

Verseifungszahl: 192,7
Jodzahl: 120,3.

50 g Sojaöl löste man in 80ccm Aceton, und leitete in diese Lösung 40 Minuten lang einen kräftigen Strom von Stickoxyden. Auch bei dem linol- und linolensäurereichem Sojaöl konnte man durch Vorversuche feststellen, daß zur Elaidinierung größere Mengen von Stickoxyden erforderlich sind. Nach dem Einleiten wurde das sich stark rotbraun verfärbte Öl mehrere Stunden in den Eisschrank gestellt. Dann wurden die auskristallisierten Glyceride abgesaugt. Nach dem Abdestillieren des Lösungs-

52) H. P. Kaufmann: Studien auf dem Fettgebiet, S. 140.
53) Chem. Umschau d. Fette u. Öle 1923, 59.

mittels wurden noch einige weitere Fraktionen gewonnen. Insgesamt betrug die Ausbeute 2,73 g, mit dem Schmelzpunkt 37,1°. Da die erhaltenen Glyceride nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton noch eine gelbe bis grünliche Färbung zeigten, wurde bei der weiteren fraktionierten Kristallisation Äther als Lösungsmittel benützt. Wie schon zuvor beschrieben, wurden innerhalb eines halben Grades schmelzende Fraktionen vereinigt und wiederum fraktioniert kristallisiert. Zum Schluß erhielten wir 0,89 g Glyceride mit dem Schmelzpunkt 50,6°. Da beim Umkristallisieren der Schmelzpunkt konstant blieb, war anzunehmen, daß in dieser Fraktion ein einheitliches Glycerid vorlag.

Analyse:

1) Der Schmelzpunkt des Glycerides lag bei 50,6°.

2) Bestimmung der Verseifungszahl nach der Mikromethode.

Einwaage:	Verbrauch an Kaliumhydroxyd:	Verseifungszahl: gefunden:		berechnet:
0,3483 g	0,0709 g	203,6	203,3	202,2
0,2746 g	0,0557 g	203,1		

3) Bestimmung der Jodzahl der Fettsäuren nach der Mikromethode:

Einwaage:	Verbrauch an Jod:	Jodzahl gefunden:	berechnet:
0,1581 g	0,0506 g	32 0	31,9
0 1277 g	0,0408 g	31,9	

Aus den gefundenen Werten ist zu ersehen, daß das aus dem Sojaöl isolierte Glycerid in seinen Kennzahlen denen des Elaido-dipalmitins sehr nahe kommt. In Sojaöl ist demnach Oleo-dipalmitin enthalten.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

1) Es wurde ein neues Umwandlungsagens für Elaidinsäure gefunden: Erhitzt man Ölsäure mit 1% metallischem Selen drei Stunden auf 180—200°, so findet eine Umlagerung in Elaidinsäure statt.

2) Die Synthese des Palmito-dielaidins über Acetonglycerin führte zu einem α-Palmito-α'β-dielaidin vom Schmelzpunkt 46,3°.

3) Auf dem Wege der Synthese wurde ein α-Stearo-α'β-dielaidin mit dem Schmelzpunkt 49,9° hergestellt.

4) Synthetisch wurde ein α-Elaidin hergestellt. Der Schmelzpunkt dieses Glycerides wurde bei 44,8° gefunden.

5) Die Synthese des Elaido-dipalmitins über Acetonglycerin ergab ein α-Elaido-α'β-dipalmitin mit dem Schmelzpunkt 51,7°.

6) Auf synthetischem Wege wurde über Acetonglycerin ein α-Elaido-α'β-distearin vom Schmelzpunkt 60,7° hergestellt.

7) Mittels der Bleiseifen und Tribromhydrin wurde Trielaidin synthetisch dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 40,7°.

8) Im Olivenöl wurden neben größeren Mengen Trielaidin auch ein Elaido-dipalmitin isoliert. Stearinsäureglyceride konnten nicht gefunden werden.

9) Im elaidinierten Erdnußöl wurde neben Trielaidin auch ein Stearo-dielaidin gefunden. Bei einem weiterhin isoliertem Glycerid konnte nicht mit befriedigender Sicherheit festgestellt werden, ob es sich um ein Arachido-dihypogaidin oder ein Palmito-dielaidin handelte. Wegen Substanzmangels konnte das schwerlöslichste Glycerid nicht mit hinreichender Sicherheit erkannt werden. Vermutlich handelt es sich um ein Elaido-distearin.

10) Aus Sojaöl gelang es, ein Elaido-dipalmitin zu isolieren.

Lebenslauf.

Am 10. Juni 1910 wurde ich als Sohn des Dr. Georg Kappeller in Magdeburg geboren. Ich besuchte dort das humanistische König Wilhelms-Gymnasium, an dem ich am 7. 3. 1931 meine Reifeprüfung ablegte.

Sodann widmete ich mich dem Studium der Chemie. Die beiden ersten Semester studierte ich in München. Im Sommerhalbjahr 1932 setzte ich meine Studien in Münster i. W. fort, wo ich im Dezember 1933 das erste und im Januar 1935 das zweite Verbandsexamen ablegte. Das Vorexamen für Nahrungsmittelchemiker absolvierte ich im März 1934.

Im Februar 1935 wurde ich von Herrn Prof. Dr. A. B ö m e r als Doktorand angenommen. An der Landwirtschaftlichen Versuchsstation fertigte ich meine Arbeit über „Glyceride der Elaidinsäure und ihre Isolierung aus Ölen“ an. Das Hauptexamen für Nahrungsmittelchemiker legte ich im November 1936 ab. Als mein hochverehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. A. B ö m e r, nach Abschluß der praktischen Arbeiten meiner Dissertation verschied, übernahm in dankenswerter Weise Herr Prof. Dr. H. P. K a u f m a n n das Referat über diese Arbeit.

K l a u s K a p p e l l e r.